

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100783

(43)公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51)Int.Cl.<sup>4</sup>  
D 2 1 C 3/00

識別記号

F I  
D 2 1 C 3/00 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平9-277927

(22)出願日 平成9年(1997) 9月26日

(71)出願人 000122298

王子製紙株式会社  
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72)発明者 矢野 研一郎

徳島県阿南市豊益町吉田1番地 王子製紙  
株式会社富岡工場内

(72)発明者 冷田 薫

徳島県阿南市豊益町吉田1番地 王子製紙  
株式会社富岡工場内

(74)代理人 弁理士 朝倉 正幸

(54)【発明の名称】 リグノセルロース材料のパルプ化法

(57)【要約】

【課題】 ポリサルファイド法によるパルプの製造において、ヘミセルロースの還元性末端基を安定させてリグニンを効率よく可溶化して恒常的に高収率を得る。

【解決手段】 チップを入れた密閉容器を減圧状態にし、適正量の蒸解助剤を含むP S 蒸解液を投入することにより、チップ中の空気を脱気した状態で、空気の抵抗なくP S 蒸解液をチップに浸透させ、第1段として、80～140℃の条件下に少なくとも10分間保持し、ヘミセルロースを安定させ、第2段として、1200 (k p a) 以上の圧力を付加し、パルプ蒸解助剤であり、パルプ歩留まり改善用触媒である9・10-アントラキノンの作用により蒸解温度が140℃以上になりP S が消失した後も、ヘミセルロース、セルロースの歩留まり向上とリグニンの低分子化とそれに伴う溶出を図る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 密閉容器中で圧力変化をさせながらリグノセルロース材料にポリサルファイド蒸解液と、蒸解助剤として9・10-アントラキノンとを混合し、リグノセルロース材料にポリサルファイド蒸解液及び蒸解助剤を強制的に浸透せしめることにより、ポリサルファイド蒸解液中で浮遊する空気含有チップを減圧操作により脱気し、ポリサルファイド蒸解液をチップ中に注入させることで、ヘミセルロース、セルロースをポリサルファイド蒸解液中に沈降させて高収率バルブを得ることを特徴とするリグノセルロース材料のバルブ化法。

【請求項2】 密閉容器中での圧力変化が、第1段として密閉容器中でリグノセルロース材料、ポリサルファイド蒸解液、および蒸解助剤の3者を混合し、減圧状態においた後、第2段として1200(kpa)以上の圧力を付加し、かつ80～140℃の条件下に少なくとも10分間保持した後、KP-アントラキノン蒸解することとを特徴とする請求項第1項記載のリグノセルロース材料のバルブ化法。

【請求項3】 ポリサルファイド蒸解法であって、木材チップが充填された密閉型チップビンへ炭酸ガスを吹き込むことにより、木材チップ雰囲気及び木材チップ中の空気と炭酸ガスを入れ換えた後、第1段浸透釜(頂部; 気相温度60℃)に送り込み減圧を保ちながら木材チップとポリサルファイド蒸解液と9・10-アントラキノン(蒸解助剤)との混合を進めて、ポリサルファイド蒸解液の $\text{Na}_2\text{S}_x$ を木材チップ中に浸透させ、充分 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 及び蒸解助剤を吸収させた木材チップが蒸解釜を降下しながら80℃に到達した時点からヘミセルロース、セルロースの還元性末端基をカルボンキシル基に変換して高分子重合度の安定化をはかるとともに、蒸解助剤との相乗効果によりリグニンの低分子化をはかり、次いで140℃以上に到達して $\text{Na}_2\text{S}_x$ が、ほとんど消失したのちアントラキノン添加のKP蒸解処理を行って高収率バルブを得る、

ことを特徴とするリグノセルロース材料のバルブ化法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リグノセルロース材料のバルブ化法に関するもので、特にポリサルファイド法による高収率バルブの製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 リグノセルロース材料をバルブ化する際に、高収率バルブを得ることを目的とする化学的方法には、ポリサルファイド(以下PSという)蒸解法、水素化ホウ素ナトリウム添加クラフト蒸解法、アントラキノン(AQ)添加クラフト蒸解法などが存在する。それぞれ、酸化、還元、触媒反応を利用するものである。PS蒸解の特徴としてポリサルファイド( $\text{Na}_2\text{S}_x$ )が、8

0～140℃ではば分解すると共に、木材チップ中への浸透力が劣ることが知られている。また、木材チップについては小型チップが好ましいことのほか、風乾、絶乾チップはバルブ収率向上巾が少ないことが知られている。従って、PS蒸解は、条件によっては、収率向上巾を得られないこともあり、恒常的にバルブ収率の良い方法が望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 PS蒸解法によってバルブ化処理を確実に行うための条件の第1は、温度が140℃になり、 $\text{Na}_2\text{S}_x$ が分解し酸化反応によるセルロース、ヘミセルロースの還元性末端基の安定化能力がなくなる前に、 $\text{Na}_2\text{S}_x$ が木材チップ中に充分浸透されていることが必要であり、第2に、PS蒸解液の $\text{Na}_2\text{S}_x$ の酸化反応温度領域である80～140℃において、10～60分の反応時間を満たすことが必要である。しかし、PS蒸解液の浸透不良や、80～140℃におけるヘミセルロース還元性末端基のカルボキシル基への酸化、安定化不良が原因となって恒常的に高収率を得られないものであった。本発明は、ポリサルファイド法によるバルブの製造において恒常的に高収率を得ることを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の請求項第1項は、密閉容器中で圧力変化をさせながらリグノセルロース材料にポリサルファイド蒸解液、9・10-アントラキノン(蒸解助剤)を混合し、リグノセルロース材料にポリサルファイド蒸解液、蒸解助剤組成物を強制的に浸透させることにより、ポリサルファイド蒸解液中で浮遊する空気含有チップを減圧操作により脱気し、ポリサルファイド蒸解液をチップ中に注入させることで、ヘミセルロース、セルロースをポリサルファイド蒸解液中に沈降させて高収率バルブを得ることを特徴とするものである。また、請求項第2項は、第1段として、チップを入れた密閉容器を減圧状態にし、適正量の蒸解助剤を含むPS蒸解液を投入することにより、チップ中の空気を脱気した状態で、空気の抵抗なくPS蒸解液をチップ中に浸透させるものである。第2段として、1200(kpa)以上の圧力を付加し、かつ80～140℃の条件下に少なくとも10分間保持し、140℃以上にしてポリサルファイドを分解した後は、アントラキノンの触媒作用により、ヘミセルロース、セルロースの歩留まり向上とリグニンの低分子化とそれに伴う溶出をはかって高収率バルブを得ることを特徴とする。

【0005】 また、請求項第3項として、チップを入れた密閉容器に炭酸ガスを充填しチップ中、及びチップ雰囲気の空気と置換し、適正量の蒸解助剤を含むPS蒸解液を投入することにより、密閉容器が減圧状態になると同時に、チップ中へは炭酸ガスを吸収しながらPS蒸解

液を浸透させる。その後、蒸解温度を80℃以上に昇温し $\text{Na}_2\text{S}_x$ と木材チップとの酸化反応を進める。更に詳しく述べると、木材チップが充填された密閉型チップビンへ炭酸ガスを吹き込むことにより、木材チップ雰囲気及び木材チップ中の空気と炭酸ガスを入れ換えた後、第1段浸透釜(頂部:気相温度60℃)に送り込み減圧を保ちながら木材チップとポリサルファイド蒸解液とキノン系蒸解助剤組成物との混合を進めて、ポリサルファイド蒸解液の $\text{Na}_2\text{S}_x$ を木材チップ中に浸透させ、充分 $\text{Na}_2\text{S}_x$ 及び蒸解助剤組成物を吸収させた木材チップが蒸解釜を降下しながら80℃に到達した時点からヘミセルロース、セルロースの還元性末端基をカルボキシ基に変換して高分子重合度の安定化をはかるとともに、蒸解助剤組成物との相乗効果によりリグニンの低分子化をはかり、次いで140℃以上に到達して $\text{Na}_2\text{S}_x$ が、ほとんど消失したのち蒸解助剤組成物含有のKP蒸解処理を行って高収率パルプを得るものである。上記各請求項記載の方法によって、チップにPS蒸解液を恒常的に強制的に浸透させることによりパルプ収率は改善される。

【0006】

【作用】蒸解に際し、減圧法 または $\text{CO}_2$ ガスを利用するなどの圧力変化を介して、チップ中に、PS及びアントラキノン等を効率よく浸透させることにより、KP蒸解での薬品とチップとの反応時、セルロースやヘミセルの還元性末端基をカルボキシ基に変換することで、ヘミセルなどの重合度を低下させずに安定化させる一方、リグニンを効率よく可溶化してパルプ収率の向上を図る。

【0007】

【発明の実施の形態】PS蒸解においては、KP蒸解より歩留まりのバラツキが大きいのが、理由として、PS蒸解液の浸透不良、80～140℃におけるヘミセルロース還元性末端基のカルボキシ基への酸化、安定化不良が最も大きな原因として考えられる。そこで、第1段として、即ちPS蒸解液の浸透とヘミセルロース還元性末端基の酸化安定化を目的とした処理段とし、密閉容器内減圧処理(又は炭酸ガス吹き込み)したのち、80～140℃で10～60分保持してPS蒸解液浸透処理を行う。この第1段は、 $\text{Na}_2\text{S}_x$ の特徴で80℃～140℃の限られた温度、時間で有効利用して、セルロースやヘミセルの還元性末端基をカルボキシ基に変換することで、ヘミセルなどの重合度を低下させずに安定化させる一方、リグニンを効率よく可溶化する。ついで、第2段として、9・10-アントラキノン添加のKP蒸解段階を行って歩留まり向上をはかる。

【0008】本発明では、密閉容器中で圧力変化をさせながらPS蒸解液浸透処理を行うものであるが、圧力変

化のないときは、パルプと薬品との混合があまり進行せず、チップ中への薬液浸透が不十分となる。一方、減圧を大きくすることで、チップ中の空気と薬液とが置換される。従って、可能な限り、減圧することで、PS蒸解液を安定的に再現性良く薬液をチップへ浸透させることができ、その結果、収率改善ができる。圧力変化としては-400～-700mmHgの減圧とする。減圧を行う際のポリサルファイド蒸解液(蒸解薬液)の温度は、実際の蒸解工程での初期段階に、約40～80℃の間で変動している。なお、第1段浸透時の圧力変化は減圧に限らず、 $\text{CO}_2$ ガスを吹き込むことでもよい。 $\text{CO}_2$ ガスは濃度100%が好ましいが、100%近くでも支障がない。炭酸ガスは、アルカリに吸収されるので、チップ中の空気が置換されると、減圧になるに伴ってPSを含む蒸解液がチップに速やかに浸透し、理想的化学反応物質の混合が図られる、という減圧剤の役目を果たす。

【0009】(薬液組成) アントラキノンの原料チップとの混合比率としては0.02～0.1重量%、好ましくは0.02～0.05重量%とする。なお、0.02重量%未満では、本発明の所望の効果を得ることが難しく、他方0.1重量%を超えるような添加は操業上問題を誘発し易い(供給ポンプ等が満足に運転できない虞れがある)。また、ポリサルファイドの添加量は、対チップ(固形分対比で)1～2重量%(硫黄換算で)の範囲である。因みに、1重量%未満では、満足な効果を得られない。実質的に2重量%以上は無理である。通常のKP蒸解(基本蒸解)では、蒸解を進めれば、進めるほど、パルプ繊維、リグニンが破壊されるので、それだけパルプ収率は低下する。このパルプ化の状況は、通常

カップー価 $k-\text{No.}=15\sim21$ であるが、カップー価を下げれば収率差が大きくなり、白液濃度や薬液温度等によって画一的な条件の設定は困難であるが、後記実施例では、カップー価を15位に押さえて実施している。

【0010】<実施例1>国内産広葉樹チップ800g(水分:50%)を5リットル静置オートクレーブに詰め、オートクレーブ下部より炭酸ガスを吹き込む、つぎに減圧処理後、再度炭酸ガスを吹き込む。つぎに、9・10-アントラキノン(日本触媒、商品名DAQ-N)を含むPS蒸解液をオートクレーブ下部より投入する。オートクレーブ上部の炭酸ガスは吸収され減圧状態になる。昇温により80℃にしたあと、30分で140℃にし、その後170℃で90分蒸解した。上記蒸解助剤は、原料チップの絶乾量の0.05重量%を蒸解液に添加する。比較のため、従来技術と本発明との蒸解の結果をも表1に示す。

【0011】

【表1】

|      | 技術要素               | 従来技術   | 本発明  |
|------|--------------------|--|--|
| (1)  | チップ詰め              | 密閉型チップビンに蒸気  | 密閉型チップビンにCO <sub>2</sub> ガス  |
| (2)  | チップ中<br>空気追出       | スチミングベッセル<br>(LPS(低圧蒸気)で100℃以<br>上でチップを加温空気追出                  | CO <sub>2</sub> ガスと空気と置換<br>(場所はスチミングベッセル代替)<br>数分                                 |
| (3)  | 第1段<br>(浸透釜)       | (WLをチップに吸収させる。<br>通常3kg/cm <sup>2</sup> )<br>(105~120℃)<br>30分 | チップと蒸解液と混合、釜投入時<br>より蒸解液は、チップ中のCO <sub>2</sub> ガ<br>ス吸収、減圧、浸透工程となる。<br>(80℃以下) 30分 |
| (4)  | 第2段<br>(PS反応)      |  | ヘミセルロース安定化(80~140℃)<br>3~6kg/cm <sup>2</sup> 30分                                   |
| (5)  | 第3段<br>(KP, DAQ-N) | 100℃以上で反応進行<br>(9kg/cm <sup>2</sup> ) 60分                      | 140℃以上で反応進行<br>(9kg/cm <sup>2</sup> ) 60分  |
| (5') | 蒸解後パルプ<br>洗浄ゾーン    | 1~2時間(12kg/cm <sup>2</sup> )                                   | 1~2時間(12kg/cm <sup>2</sup> )   |
| (6)  | 釜排出パルプ             | 80℃(0kg/cm <sup>2</sup> )                                      | 80℃(0kg/cm <sup>2</sup> )  |

【0012】釜の圧力は頂部が2~3kg/cm<sup>2</sup>で、水圧がかかるので釜の下部は釜の長さや蒸解温度の高低で決まる。なお、PS-AQ(本発明)、KP、KP-AQ、PS蒸解のバルブ収率(%)の比較の一例を示すと、49.5%、45.0%、46.5%、46.5%であった。

【0013】<実施例2>蒸解に際し、チップ中に、PS及び9・10-アントラキノン(日本触媒、商品名DAQ-N)液を効率よく浸透させることにより、KP蒸解での薬品とチップとの反応時、セルロースやヘミセルロースの重合度を低下させずに、一方ではリグニンを効率よく可溶性となすことで、得られるバルブの収率向上を図る。

第1段 80℃未満においてPSの分解損失なく、チップ中に万遍なく行き渡らせる(減圧-400~-700mmHg)。80℃~140℃の最もよい反応温度で最適時間化学反応させ、ヘミセルロース、セルロースを

酸化安定化。

第2段 9・10-アントラキノン含有KP蒸解(=140℃以上、加圧1200kpa以上)

上記アントラキノン、原料チップの絶乾量に対し0.05重量%を蒸解液に添加する。蒸解の結果は表1に示すものと殆ど同じである。

【0014】

【発明の効果】上記のように、本発明は、バルブ蒸解に際し、ある圧力変化を介して、チップ中に、ポリサルファイド及びアントラキノン液を効率よく浸透させることにより、KP蒸解での薬品とチップとの反応時、セルロースやヘミセルロースの還元性末端基をカルボキシ基に変換することで、ヘミセルロースなどの重合度を低下させずに安定化させる一方、リグニンを効率よく可溶化することにより、安定してバルブ収率の向上を図ることができる。